# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64–046913** 

(43) Date of publication of application: 21.02.1989

(51)Int.Cl. **H01G** 9/00

(21)Application number: 62-203086 (71)Applicant: KANEBO LTD

(22)Date of filing: 17.08.1987 (72)Inventor: ITO TAKASHI

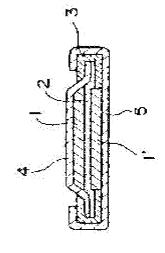
**MARUMO CHIAKI** 

### (54) ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain high capacitance, low internal resistance and excellent durability by using an activated carbon body having a meshy structure having communicating pores as a polarizable electrode.

CONSTITUTION: Activated carbon bodies being acquired by carbonizing and activating a polyvinyl acetal/phenol resin group porous body having communication porosity of at least 50% and having a specific surface area of 800m2/g or more are employed as polarizable electrodes 1, 1', and oppositely faced mutually through a separator 2 impregnated with an electrolytic solution. The activated carbon body having the meshy structure has the large specific surface area, and the specific surface area can be utilized effectively even when the activated carbon body is used as the electrode. Since the electrodes and the separator are unified, electric resistance is reduced, the title capacitor can also be miniaturized by mixing a conductive substance, and mechanical strength is also increased. Accordingly, the electric double layer capacitor having high capacitance, low internal resistance and excellent durability is acquired.



1 of 1 6/15/2009 12:33 AM

### 19日本国特許庁(IP)

①特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭64-46913

@Int\_Cl.4

識別記号 301

广内整理番号

❷公開 昭和64年(1989)2月21日

H 01 G 9/00

7924-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

公発明の名称

電気二重圏キャパシタ

の特 頭 昭62-203086

**22**HH 願 昭62(1987)8月17日

砂発 明 者 伊 東 孝. 奈良県生駒郡平群町大字若葉台87番地244

千 鄉 **砂発 明** 者 丸 茂

大阪府寝屋川市三井が丘5丁目1番91-209号

⑪出 願 人 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

20代理人 弁理士 松井 光夫

#### 赒 松田

1. 発明の名称

電気二重圏キャパシタ

### 2. 特許請求の範囲

- 連通気孔率が少なくとも50%であるポリビ ニルアセタール/フェノール樹脂系多孔体を炭 化及び賦活して得た比表面積800 元/g以上の 活性炭素体を分極性電極として、電解液を含浸 したセパレータを介して互に対向せしめたこと を特徴とする電気二重層キャパシタ。
- (2) 活性炭素体の電気比抵抗が0.5 Q・㎝以下 であることを特徴とする特許請求の範囲第1項 記載の電気二重器キャパシタ。
- 活性炭素体の平均連通気孔径が5~200 μ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項 配載の電気二量菌キャパシタ。
- 活性炭素体からなる分極性電極の片面に金 國閥が形成されていることを特徴とする特許請

求の範囲第1項記載の電気二重圏キャパシタ。

3.発明の詳細な説明

〔産衆上の利用分野〕

本発明は電気二重層キャパシタに関するもので あり、詳しくは網目状構造を有する活性炭素体を 分極性電極として用いる電気二重闘キャパシタに 関する。

### 〔従来の技術〕

電気二重圏キャパシタは分極性電極と電解質と の界面で形成される電気二重層を利用して苔雷す るものであり、他のキャパシタに比べ小型で大容 量のものが得られ、メモリーバックアップ用、リ レイ動作用、玩具用等の電源として使用されてい る。

このキャパシタに用いられる分極性電極は化学 的および電気化学的に不活性であることが要求さ れ、従来、炭素材料特に活性炭素材料が用いられ ている。即ち、活性炭粉末と黒鉛、或はカーボン プラックと 4 弗化エチレン粉末のようなバイン ダーを均一に混合して金網等の集電体と加圧成型

したもの、活性炭粉末を粘結剤等と糠合してペーストを作り、金属箔等に塗布してシート状にしたもの或は活性炭繊維からなる構造物例えば布、不 繊布、紙等を集電体と一体化したものが用いられている。

構造を有しており、ポリビニルアセタール/フェノール樹脂系多孔体を炭化及び感活することにより製造される。該ポリビニルアセタール/フェノール樹脂系多孔体は、たとえば下記の3つの方法のいずれかにより製造することができる。

第1の方法は、まず連続気孔を有するポリビニルアセタール系合成樹脂多孔体を作製し、該多孔体にフェノール樹脂を含浸させた後に硬化する方法である。第2の方法は、液状及び/又は固形のフェノール樹脂をポリビニルアルコール及び気孔形成剤と混合し、架橋剤の存在下で反応硬化する方法である。

第3の方法は第1の方法と第2の方法を併用する方法である。

第1の方法に用いる連続気孔を有するポリピニルアセタール系合成樹脂多孔体の製造には公知の製法を用いることが出来る。即ち、ポリピニルアルコール、架機剤としてのアルデヒド類、および気孔形成剤としての穀粉、水溶性塩類等の水溶性物質を混合して架機成形し、固化させた後に水溶

本発明者らはこれらの問題のない高性能なキャパシタを安価に製造するべく鋭意研究した結果、連通気孔を有する網目状構造の話性炭素体を分極性電極として用いることにより高容量、低内部抵抗、優れた耐久性を有する電気二重圏キャパシタが容易に製造し得ることを見出し本発明を完成したものである。

#### (発明の構成)

本発明の目的は高容量、低内部抵抗、優れた耐久性を有する電気二重腐キャパシタを提供するにあり、他の目的は製造が容易で安価なキャパシタを提供するにある。

本発明の目的は、連通気孔率が少なくとも50%であるポリピニルアセタール/フェノール樹脂系多孔体を炭化及び賦活して得た比表面積800 ポ/タ以上の活性炭素体を分極性電極とし、電解液を含没したセパレータを介して互に対向せしめたことを特徴とする電気二重脳キャパシタにより達成される。

本発明において使用される活性炭素体は期目状

性物質を水で溶出して連続気孔を形成することに より製造できる。

このポリビニルアセタール系合成樹脂多孔体の 製造に用いるポリビニルアルコールは重合度100 ~5000、鹼化度70%以上のものが好ましく、カルポキシル基等で一部変性されたものも好適に用い られる。

・架橋朝としてのアルデヒド類としてはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、グリオキザール、アクロレイン等が挙げられる

連続気孔を形成するための剤としては、澱粉その他の有機物の微粉末或は水溶性の金属塩等が用いられ、目的の細孔径を与える様に適宜粉粒として適宜粉粒として適性がある。これらは水溶液又は水分散液としての混合液に架構剤としてで、この混合液に架構剤としてで、目的が表別で、この放媒を加えて関連を加えて関連を加えて関連を加えて関連を加えて関連を加えて、自動を表別ででは、成形物を外で洗り、成形物を水で洗り、成形物を水で洗り、成形物を水で洗り、

争し、気孔形成剤と未反応のアルデヒド類及び触 嫌を水で洗い流すことにより、ポリピニルアセタ ール系合成樹脂多孔体成型物が得られる。 ちゃパ の形状は任意に選定できるが目的とするキャパ シタに応じて薄板状、円板状、円筒が大、円柱状等 を選定する方が有利である。このように樹脂を 法に用いるポリピニルアセタール系合成樹脂を なは公知の方法により容易に得られるものが がはピニルホルマール系合成樹脂多孔体が ある。

上述の如くして製造されたポリピニルアセタール系合成樹脂多孔体に含浸するフェノール樹脂、クレゾール樹脂、ノボラック樹脂、クレゾール樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いても混合してもよい。しかし、樹脂の硬化処理操作等の面を考慮するとレゾール樹脂が最適であり、次いでノボラック樹脂が好適である。

フェノール樹脂を含設するには種々の方法が適 用可能であるが、最も一般的にはフェノール樹脂 を溶媒に溶かし溶液中にポリピニルアセタール系

セタール系合成樹脂多孔体の網状構造をそのまま 残した網状構造活性炭となるのである。

ポリビニルアセタール系合成樹脂多孔体とフェ ノール樹脂よりなる合成樹脂多孔体の第2の製造 法としてはポリビニルアルコールとフェノール側 脂を気孔形成剤と共に混合し、架橋剤の存在下で 反応させる方法が挙げられる。この方法に用いる ポリピニルアルコール、架橋剤、気孔形成剤等は 前述のポリピニルアセタール系合成樹脂多孔体の 製造に用いるものと同じでよい。フェノール樹脂 としてはポリピニルアルコール、架橋削、気孔形 成剤との混合性が良好な水溶性レゾールが好適で ある。この方法によりポリビニルアセタール/フ ェノール樹脂系多孔体を製造するにはまず所定量 のポリピニルアルコールとフェノール樹脂の混合 水溶波を加熱し、これに小麦粉澱粉等の気孔形成 剤の水分散液を加えて攪拌し、40℃程度まで冷却 後、更に架橋剤としてのアルデヒド類及び触媒と しての硫酸等を加えて均一に混合し、型枠等にて 成形後に反応せしめる。触媒としては硫酸以外に

樹脂多孔体を浸漬し、次いで過剰の液を除去すればよい。

レゾール樹脂、ノボラック樹脂等のフェノル 樹脂、ノボラック樹脂等のフェノール、アセトン等の溶液はメタノール、アセトン等の溶液の一般ないのででは、カール樹脂を開いることが、カール樹脂の場合にはできない。レゾール樹脂の場合にはは、カールが関係がある。は、カールがある。は、カールが関係がある。アルデヒド、グルタルアルデヒドのよう。アルデヒド、グルカリが用いられる。

このようにして得られたフェノール樹脂を含没させたポリピニルアセタール系合成樹脂多孔体は 室温又は加熱下で乾燥し、更に120~180℃の高温に加熱して含浸樹脂を硬化させる。この加熱工程によりポリピニルアセタール系合成樹脂多孔体と一体の内部に含浸した樹脂は該合成樹脂多孔体と一体化し、後述の炭化及び賦活によってポリピニルア

も塩酸、リン酸等の無機酸類、シュウ酸、ギ酸、マレイン酸、マロン酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸を使用することが出来る。反応終了後、成形物を水で洗浄し、気孔形成剤と未反応物を洗い流せばよい。

また第1の製造法で用いられるポリビニルアセタール系合成樹脂多孔体及び第2の方法で作られるポリビニルアセタール/フェノール樹脂系多孔体に硬化フェノール樹脂做粉体やフェノール樹脂 繊維或は反応性を有する粒状フェノール樹脂(たとえばベルバール(商標)鍵紡〈株〉製品)を適品及することが出来る。

特に第2の方法において反応性を有する粒状フェノール樹脂を混合すると強度のある高気孔率の 網目状構造を有する活性炭素体が得られ、本発明 に好適に用いることが出来る。

第3の製造方法は第2の方法で得た合成樹脂多孔体に第1の製造法と風様にして、更にフェノール樹脂を施与する方法である。

上述の如く、本発明に用いる活性炭素体の前駆

体である合成樹脂多孔体は3つの方法により製造 出来る。第1の方法に用いるポリピニルアセター ル系合成樹脂多孔体又は第2の方法で製造される ポリピニルアセタール/フェノール樹脂系多孔体 の連通気孔率は通常50~94%、好ましくは70~94 %、最も好ましくは80~94%であり、その平均気 孔径は通常5~500 μ、好ましくは5~200 μで ある。上述の3つの方法により製造された合成樹 脂多孔体中のフェノール樹脂量は焼成時の炭化収 率及び賦活時の減量を考慮して通常25~90重量%、 好ましくは40~85重量%、最も好ましくは55~80 重量%である。 該合成樹脂多孔体中のフェノール 樹脂量が極端に少ない場合には炭化及び賦活過程 での重量減少、寸法の減少が大きくなる傾向にあ り、焼成時の歩留が低下し、得られる活性炭素多 孔体の強度が小さくなり取扱いが困難となる。逆 にフェノール樹脂量が90重量%を越えて過剰にな り過ぎると多孔体の気孔率が小さくなり、高容量 のキャパシタが得られない。

また、該話性炭素多孔体の電気抵抗を小さくす

適宜決定される。例えば水蒸気、炭酸ガス雰囲気の場合には通常500~1200℃、好ましくは700~1000℃で数分間~数時間底括処理する。ガス賦活法で炭化と賦話を同時に行なう場合には、通常水蒸気或は炭酸ガス雰囲気下で合成樹脂多孔体を昇温し、500~1200℃の所定温度で所定時間処理すればよい。

東品属活法の場合には塩化亜鉛、リン酸、硝酸 カリウム等を含有させた合成樹脂多孔体を非酸化 性雰囲気下で400~1000℃で焼成することに成り 炭化と賦活を同時に行なうことができる。合成樹 脂多孔体に薬品を賦与するには例えば薬品の水溶 液を合成樹脂多孔体に含没梭乾燥してもよいし、 ポリビニルアセタール系合成樹脂多孔体に現る 水溶液を含浸乾燥後フェノール樹脂を施与しても よい。

以上の如くして得られる本発明に用いる網目状 構造を有する活性炭素体は強度が大きく、均一に 分布する連通相孔を函気孔率で有し、更に該細孔 表面は5~30人程度の半径を有するミクロ孔から るためにポリピニルアセタール系合成樹脂多孔体 或はポリピニルアセタール/フェノール樹脂系多 孔体の製造時にカーボンプラック、アセチレンプ ラック、黒鉛粉末、炭素繊維、あるいは電解液に 対して電気化学的に安定な金属例えばニッケル、 ステンレス等の粉末や繊維を混入してもよい。

成る高比表面積を持つ活性炭素成形体であり、キャパシタの分極性電極として極めて優れたものである。

即ち、分極性電極として要求される性質は単位 重量当りの表面積が大きいこと、電気抵抗が小さ いこと、機械的強度が大きいこと、耐薬品性が高 いこと等であるが、本発明に於て用いられる網目 状構造を有する活性炭素体は比表面積が800~ 2000 元/gと大きく、しかも電極として用いた場 合にもその比表面積を有効に利用することができ る。又、粉末活性炭や活性炭繊維から成る電極と 異なり一体であるための電気抵抗が小さく、又導 **電性物質の混合により小さくすることも可能であ** るという特長がある。従来の電極より優れている もう一つの点は、大きい気孔率と比表面積を有し ながら機械的強度が大きいという事であり、従っ て使用時の電極の崩壊がなく耐久性のあるキャパ シタが得られ、又電極製造やキャパシタ組立が容 易となる。本発明の遺極はいわゆるガラス状炭素 からなるものであり、耐薬品性も他の活性炭より 優れている。

本発明のキャパシタは前述したように分極性電板として要求される話性能を全て満足する網目状構造を有する活性炭素体を電極とし、非プロトン性有機溶媒に電解質を溶解したものを電解液として構成され、電極間には両極の短絡を防止するための耐溶媒性の多孔質体がセパレータとして配置される。

電極の形状、比表面積等は要求されるキャパシ タの形状や容量により任意に選択することが出来 るが、形状としては板状体が好適である。

通常、電極より外部に電流を取り出すための集 電体が用いられ、又、集電体と電極の接触抵抗を 小さくするための電極の集電側には金属圏が設け られる。集電体及び該金属圏に用いられる金属と しては電解液に対して電気化学的に安定なアルミ ニウム、ニッケル、亜鉛、ステンレス等が用いら れる。あるいは外装ケースが導電性物質であれば、 これを集電体として兼用することも出来る。

電解液として用いる比プロトン性有機溶媒とし

セパレータとしては、電解液に対し耐久性のある、伝導性のない、連通孔を有する多孔質が用いられ、ガラス繊維、ポリプロピレン繊維からなる布、不機布、紙或はセラミック、合成樹脂の多孔質体が挙げられる。セパレータの厚さはキャパシタの内部低抗を小さくするための薄い方が好ましいが、材質、電解液の保持量、通液性等を勘察して決定される。

次に図により本発明の実施想様を説明する。 第1図は本発明に係るボタン型キャパシタの1 例である。

(1)、(1')は網目状構造を有する活性炭素体からなる電極であり、(2)は電解液を含改したセパレータ、(3)は電気絶縁性パッキング材であり、集電体と外装材を兼ねたステンレス製外装ケース(4)及び(5)の接触と電解液の漏出を防止する。集電体兼外装ケース(4)及び(5)に接する(1)、(1')の面には、接触抵抗を小さくするために金成題が設けられている。該金属層は蒸着法、溶射法、メッキ法等により与えらえる。

てはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ア・プチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトアミド、ジメチルスン、テシンスを関いては、アセトニークのでは、中では、アウラン等では、中では、アンカーができる。では、アンカーのでは、では、アンカーのでは、では、アンカーのでは、できない。では、アンカーのでは、は、アンカーのでは、は、アンカーのでは、は、アンカーのでは、アンカーでは、ア

(n - C2 H5 ) 4 N C A O4 .

(n - C4 H9 ) 4 NC 1 O4 .

(n - C4 H9) 4 NAs F6.

(n - C<sub>4</sub> H<sub>9</sub> )<sub>4</sub> NPF<sub>6</sub> 等が挙げられる。

電解液中の前記電解質の濃度は、好ましくは 0.1 モル/1 以上であり、特に 0.5  $\sim 1.5$  モル/1 である。

以上、本発明は分極性電極に要求される諸性能を全て満足した網目状構造を有する活性炭素体を分極性電極として、電解液を含浸したセパレータを介して互に対向せしめたことを特徴とする高量、長寿命の電気二重菌キャパシタであり、且の低に製造できるものであり、その工衆的価値は大きい。以下実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

重合度1700、絵化度99%のポリピニルアルコールを水に分散させ、次いで加熱溶解し、60℃になったところで小麦粉数の水分散液を加えて微性しながら80℃に加熱した。この混合液を40℃に促出した。37%のホルマリン及び硫酸を加えて均中に促合し、ポリピニルアルコール8%、殺粉4%、はた。 該溶液を200 × 200 mmの型に流し込み、60℃で48時間加熱した後、水洗して穀粉及び未反応物を溶出せしめ、厚さ25mmの連続気孔を有するポリピニルホルマール多孔性を得た。

次に該多孔体を固形分濃度65%の水溶性レゾール樹脂(スミライトレジンPR-96A(商標)住友デュレズ〈株〉製品)に浸潤し、過剰の樹脂を校り取り、140℃で2時間硬化した後、厚さ 1 mm になるように切り出した。

こうして得られた連続気孔を有するポリビニルアルコール/フェノール樹脂系多孔板を黒鉛板に挟んで超気炉に入れ、窒素雰囲気中で150 ℃/時間の昇温速度で900 ℃まで昇温して炭化し、次に水蒸気雰囲気中に900 ℃で2時間保持後冷却した。得られた構目状構造を有する活性炭素板は平均連通気孔径50μ、気孔率90%、比表面積1250π/g、電気比抵抗0.3 Ω・αであった。

次に該話性炭素板より直径15mmの円板を2枚切り出し、その片面にアルミニウム圏を蒸替法により設けた。電解液として過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートに1モル/1の濃度に溶解したものを用い、セパレータとしてポリプロピレン製不機布を用いて、第1図の如きポタン型キャパシタを常法により組立てた。

量%、硫酸10重量%からなる溶液を調整した。

該溶液をガラス板上に流延し、60℃で18時間加熱であるさせた後、水洗して澱粉及び未反応物を消費された。 では、150 では、

次に、実施例1と同様にしてボタン型キャパシタを和立てた。但し、電解液としては過塩素酸4プチルアンモニウムをプロピレンカーボネートに1モル/2の繊度に溶解したものを用いた。

. 得られたキャパシタに2.5 Vの直流電圧を1時間印加後、1 BAの定電流で放電したところ容量は2.5 Fであった。

得られたキャパシタに1.8 Vの直流電圧を1時間印加して充電し、1mAの放電電流で放電したところ容量は2.2 Fであった。

#### 実施例2

比較のために比表面積1500 m/gのカイノール (商標)製活性炭布(日本カイノール(株)製品) を用いる以外は同様にしてキャパシタを相立て、 容量を測定したところ2.3 Fであった。

次に両キャパシタを2.5 Vで1時間充電し、O Vで1時間放電する定電圧充放電モードで500 回 充放電を繰返して容量保持率を求めたところ、本 発明品では98%であり、比較品では93%であった。 実 施 例 3

重合度1500、鹼化度99%のポリビニルアルコール5.8 %、水溶性レゾール樹脂(BRL・2854、昭和ユニオン合成(株)製品)4.0 %、粒状フェノール樹脂(ベルパール(商標)、締紡〈株が入り、ボテト設め2.6 %、ホルマリン3.3 %、マレイン酸4.0 %の組成となるように各成分を混合して得た溶液をガラス板上に流転して反応させた後、水洗して設物及び未反応物を溶出せしめ、厚さ1mmの連続気孔を有するポリビニルホルマール/フェノール機脂系多孔板を得た。

次に該多孔板を黒鉛板に挟んで電気炉に入れ、 窒素雰囲気で150 ℃/時間の昇温速度で600 ℃まで昇温して炭化し、続いて水蒸気雰囲気中で100 ℃/時間の昇温速度で950 ℃まで昇温し、同温度 で2時間保持した後冷却した。得られた網目状構 造を有する活性炭素板は平均気孔径10 µ、気孔率 85%、比表面積1850 π/g、電気比抵抗0.2 Q・ cmであった。

該活性炭素板を電極として用い、電解液として4フッ化ホウ素酸リチウムの1モル/2プロピレンカーボネート溶液を用いる以外は実施例1と同様にしてボタン型キャパシタを組立て、2.0 Vの直流電圧を1時間印加し、1mAの定電流で放電したところ、容量は2.7 Fであった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る電気二重図キャパシタの 実施想様の1例を示す図である。(1)、(1')は親 目状構造を有する活性炭素体からなる分極性電極、 (2)は電解液を含浸されたセパレータ、(3)はパ ッキング材、(4)及び(5)は外装ケースを示す。

